

NILU
OPPDRAGSRAPPORT NR: 21/80
REFERANSE: 24476
DATO: JULI 1980

FØRSTE INTERKALIBRERING 1980 I
FORBINDELSE MED "OVERVÅKING AV
LUFTFORURENSNINGSTILSTANDEN I NORGE"

AV
JAN ERIK HANSSEN

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1 INNLEDNING	3
2 TILBEREDNING OG FORSENDELSE AV PRØVER	3
3 BEARBEIDING AV DATA	4
4 RESULTATER	5
5 KONKLUSJON	6
6 REFERANSER	7

FØRSTE INTERKALIBRERING 1980 I FORBINDELSE MED
"OVERVÅKING AV LUFTFORURENSNINGSTILSTANDEN I NORGE"

1 INNLEDNING

I forbindelse med prosjektet "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge" og andre lokale måleprosjekter utfører 29 laboratorier analyser av svoveldioksyd i luft. Av disse benytter 28 laboratorier Thorin-metoden (1).

For å finne ut om analyseresultatene fra de forskjellige laboratorier er sammenlignbare, blir det to ganger i året arrangert interkalibreringer. Disse vil også bidra til å forbedre kvaliteten av analysearbeidet ved de enkelte laboratorier.

Det er hittil arrangert fire interkalibreringer (2,3,4,5) som viste at de fleste av laboratoriene oppnådde tilfredsstillende resultater. Interkalibreringene arrangeres av Norsk institutt for luftforskning (NILU). Denne rapport beskriver resultatene av den første interkalibrering foretatt i 1980.

2 TILBEREDNING OG FORSENDELSE AV PRØVER

Det ble laget 4 syntetiske prøver av absorpsjonsløsning (0.3% hydrogenperoksyd tilsatt perklorsyre til pH 4-4.5) tilsatt kjente mengder sulfat i form av svovelsyre. Prøvene inneholdt dermed ingen komponenter som interfererer med Thorin-metoden, og prøvene trengte ingen forbehandling i form av ionebytting. Imidlertid var konsentrasjonen i to av prøvene så høy at de måtte fortynnes før analyse. De beregnede konsentrasjoner av sulfat, uttrykt som mikrogram svoveldioksyd pr. millimeter, finnes i tabell 1.

Ca 50 ml løsning i polyetylenflasker ble sendt til laboratoriene 2.mai 1980, med frist for innsending av resultater 1.juni 1980. Prøvene ble analysert i tiden 6-29.mai.

3 BEARBEIDING AV DATA

Den statistiske bearbeidningen av analyseresultatene er den samme som i 2. interkalibrering 1978 (3). Aritmetisk middelverdi, median og standardavvik er beregnet to ganger for hver av prøvene. Ved første gangs beregning er alle analyseresultater tatt med, mens resultater som er mer enn to standardavvik forskjellig fra den aritmetiske middelveiden er utelatt ved annen gangs beregning.

Prøvene er også denne gang laget slik at analyseresultatene kan presenteres etter Youdens metode (6,7) som gir en grafisk fremstilling av resultatene i interkalibreringen. Resultatene fra to og to prøver vurderes sammen. Det bør ikke være stor forskjell mellom konsentrasjonene i disse to prøver.

Analyseresultatene fra hvert par av prøver angis som et kryss i et rettvinklet koordinatsystem hvor aksene representerer prøvenes beregnede verdi. Aksenes skjæringspunkt er beregnet verdi for begge prøver. Dersom alle analysefeil er tilfeldige vil kryssene være jevnt fordelt omkring skjæringspunktet, mens de vil være samlet langs en 45° -linje som går gjennom skjæringspunktet fra nedre venstre kvadrant til øvre høyre, dersom det bare var systematiske feil. Som regel vil det være en blanding av tilfeldige og systematiske feil.

Avstanden fra skjæringspunktet til et kryss i koordinatsystemet er et mål for det enkelte laboratoriums totale analysefeil. Størrelsen av den systematiske feil er avstanden fra skjæringspunktet til kryssets projeksjon på 45° -linjen, mens avstanden fra krysset til projeksjonen gir den tilfeldige feil.

4 RESULTATER

Analyseresultatene fra de enkelte laboratorier er ordnet i rekkefølge etter avtagende verdi i tabell 1. Deltagerne er gitt hvert sitt identifikasjonsnummer som er gjort kjent for de enkelte, og de kan derved selv finne sin plassering i listene over resultatene.

Tabell 1 viser også beregnet verdi, aritmetisk middelvei for de innsendte resultater, median og standardavvik. Den statistiske bearbeidingen er først foretatt med samtlige data for hver prøve og deretter for de analyseresultater som er innenfor to standardavvik fra middelveien.

Analyseresultatene er også vist i figurene 1 og 2 der hvert laboratorium er representert med et kryss i koordinatsystemet. Om origo er det trukket to sirkler for hvert av prøveparene. Disse angir grenser for henholdsvis 10 og 15% avvik fra middelveien for hvert av parene.

Tabell 1 viser at to laboratorier ligger utenfor to standardavvik fra middelveien for prøve 1 og 2. Laboratorium nr. 7 ligger utenfor for begge disse prøver, men avviket er ikke systematisk idet resultatet er for lavt for prøve 1, men for høyt for prøve 2. For dette laboratorium er det nødvendig å kontrollere reproduserbarheten av analysen.

For prøve nr. 3 og 4 er bare et laboratorium utenfor to standardavvik, men ikke det samme i begge tilfelle.

Spredningen av resultatene har gjennomgående bedret seg siden interkalibreringene i 1979. Plottet standardavvikene inn i figur 3 i referanse 5, ligger disse denne gang under den antydete kurve. For samtlige prøver er det relative standardavvik mindre enn 10% når de som var mer enn to standardavvik fra middelveien er utelatt.

Figurene 1 og 2 viser at de systemstiske feil er meget dominerende idet de fleste punkter ligger i nederste venstre eller øverste høyre kvadrant, men noen laboratorier har også gjort tilfeldige feil. Dette gjelder som nevnt spesielt laboratorium nr 7, men også nr. 24 for prøve 1 og 2.

Figurene viser ellers at de fleste laboratoriene ligger innenfor sirkelen som angir 10% avvik. For prøvepar 1 og 2 ligger 5 laboratorier utenfor 15%, mens bare to ligger utenfor 15% for prøveparene 3 og 4. Ingen laboratorier ligger utenfor 15% for begge prøvepar.

5 KONKLUSJON

Alle analyseresultater ble innsendt innen utløpet av den fastsatte frist.

Resultatene var stort sett tilfredsstillende, og spredningen var mindre enn ved tidligere interkalibreringer. De fleste laboratoriene hadde mindre avvik enn 10% fra middelveiden for begge prøvepar.

Selvom de systematiske avvik dominerer, ser det ut til at de største avvik skyldes tilfeldige feil. De laboratorier dette gjelder må kontrollere analysens reproduserbarhet.

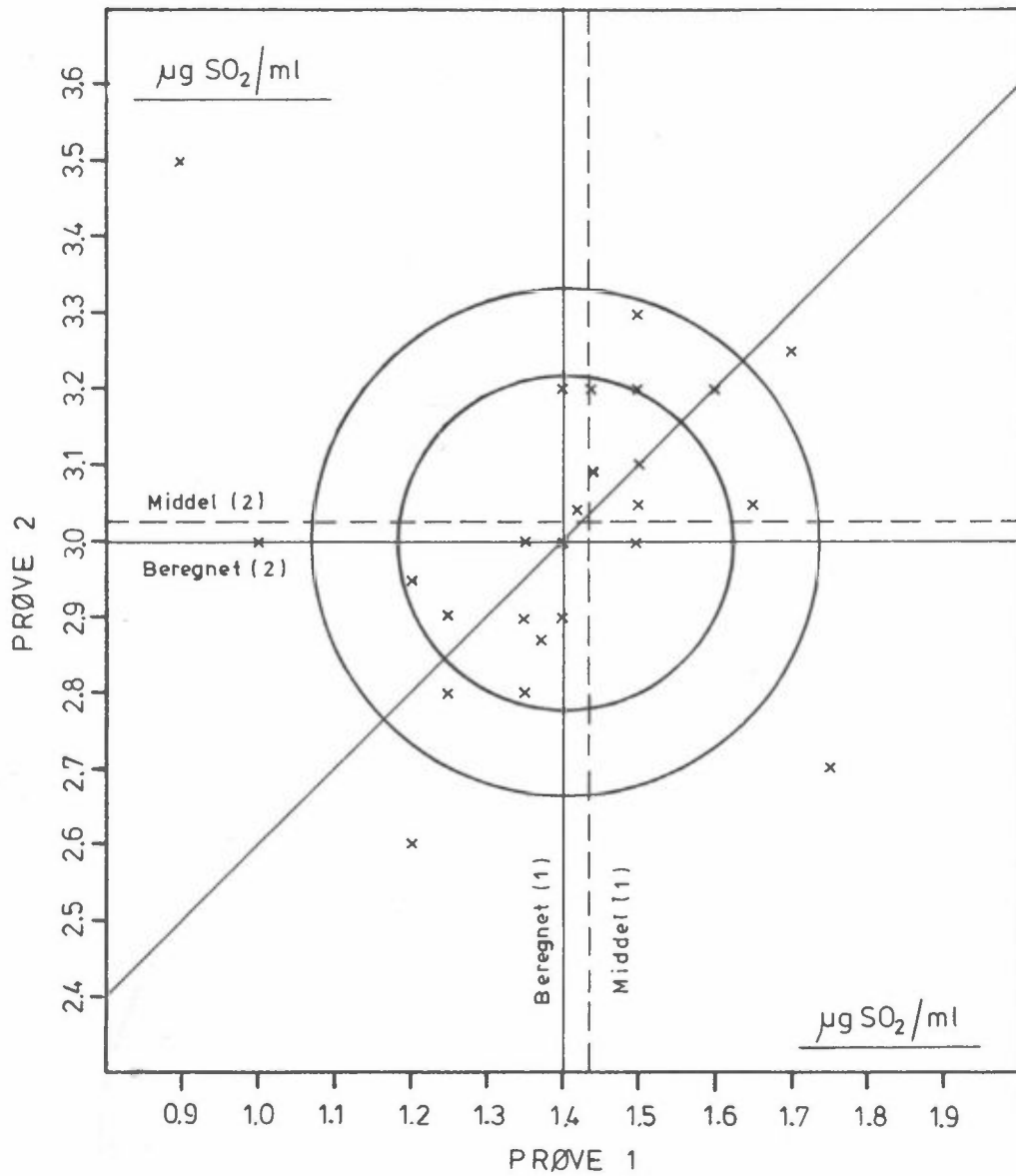
Ved å se på sitt laboratoriums plassering på figurene, skulle det være mulig for de enkelte laboratorier å finne årsaken til avvikende resultater.

6 REFERANSER

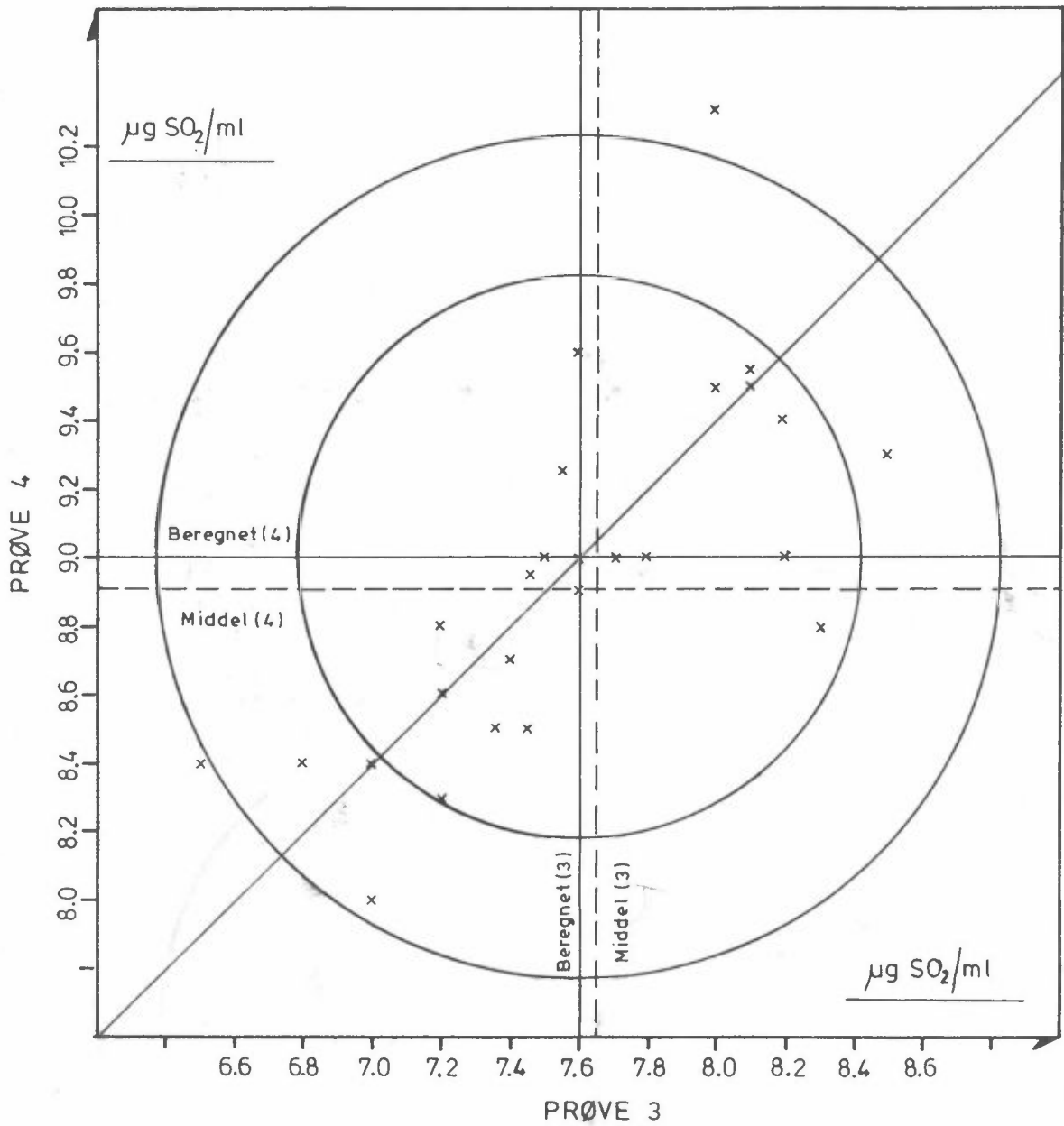
- (1) Norges Standardiseringsforbund Norsk standard NS 4851 - Luftundersøkelser. Uteluft. Bestemmelse av svoveldioksyd. 1. utg. 1980.
- (2) Thrane, K.E. Rapport fra første interkalibrering 1978 i forbindelse med prosjektet "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1978. (NILU OR 29/78.)
- (3) Thrane, K.E. Andre interkalibrering 1978 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1979. (NILU OR 1/79.)
- (4) Hanssen, J.E. Første interkalibrering 1979 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1979. (NILU OR 26/79.)
- (5) Thrane, K.E. Andre interkalibrering 1979 i forbindelse med "Overvåking av luftforurensningstilstanden i Norge". Lillestrøm 1979. (NILU OR 35/79.)
- (6) Youden, W.J. Statistical techniques for collaborative tests. Washington D.C., The Association of Official Analytical Chemistry 1967.
- (7) Bauer, E.L. A statistical manual for chemists, 2.ed. New York, Academic Press, 1971.

Tabell 1: Resultater fra første interkalibrering 1980 for 4 prøver med ulike konsentrasjoner av svovelsyre i absorpsjonsløsning. Analyseresultater fra de enkelte laboratorier er ordnet i rekkefølge etter avtagende verdi. Den statistiske analyse viser aritmetisk middelværdi (\bar{x}), median samt standardavvik (SD), og er foretatt to ganger. Ved annen analyse (2) er data som er mer enn to standardavvik forskjellig fra middelværdien utelatt (*). Antall analysedata (n) som er tatt med i den statistiske bearbeidelse er angitt.

Prøve nr	1				2				3				4			
	Beregnet µg SO ₂ /ml															
	1.4				3.0				7.6				9.0			
	Lab no	Res	Lab no	Res	Lab no	Res	Lab no	Res	Lab no	Res	Lab no	Res	Lab no	Res	Lab no	Res
Analyse-	24	1.75	25	1.40	7	3.50*	15	3.00	4	8.50	3	7.55	20	10.30*	15	8.90
resultater i	10	1.70	27	1.40	23	3.30	16	3.00	1	8.30	18	7.50	21	9.60	1	8.80
µg SO ₂ /ml	21	1.65	28	1.40	10	3.25	18	3.00	12	8.20	13	7.46	23	9.55	9	8.80
fra de	20	1.60	13	1.37	4	3.20	25	3.00	14	8.19	5	7.45	16	9.50	19	8.80
enkelte	2	1.50	16	1.35	9	3.20	3	2.95	23	8.10	25	7.40	17	9.50	25	8.70
laboratorier	4	1.50	22	1.35	17	3.20	5	2.90	27	8.10	26	7.35	27	9.50	28	8.60
	8	1.50	26	1.35	20	3.20	26	2.90	16	8.00	7	7.20	14	9.40	5	8.50
	12	1.50	5	1.25	27	3.20	28	2.90	17	8.00	19	7.20	4	9.30	26	8.50
	15	1.50	19	1.25	12	3.10	13	2.87	20	8.00	28	7.20	3	9.25	2	8.40
	23	1.50	3	1.20	14	3.09	19	2.80	8	7.80	11	7.00	6	9.00	11	8.40
	9	1.44	11	1.20	8	3.05	22	2.80	10	7.70	24	7.00	8	9.00	22	8.40
	14	1.44	18	1.000*	21	3.05	24	2.70	6	7.60	2	6.80	10	9.00	7	8.30
	6	1.42	7	.900*	6	3.04	11	2.60*	15	7.60	22	6.50*	12	9.00	24	8.00
	1	1.40			1	3.00			21	7.60			18	9.00		
	17	1.40			2	3.00							13	8.95		
1:	n	28			28				27				28			
\bar{x} ,	µg SO ₂ /ml	1.401			3.029				7.604				8.962			
median	"	1.40			3.00				7.60				8.975			
SD	"	0.185			0.191				0.490				0.503			
SD%		13.2			6.3				6.4				5.6			
2:	n	26			26				26				27			
\bar{x} ,	µg SO ₂ /ml	1.435			3.027				7.646				8.913			
median	"	1.41			3.00				7.60				8.95			
SD	"	0.138			0.15				0.446				0.437			
SD%		9.6			5.0				5.8				4.9			



Figur 1: Analyseresultater ($\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$) for prøve nr. 1 og 2. Hvert laboratorium er representert med et kryss. Den indre sirkel angir 10% avvik fra middelverdier av prøve 1 og 2. Den ytre sirkel angir 15% avvik.



Figur 2: Analyseresultater ($\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$) for prøve 3 og 4. Hvert laboratorium er representert med et kryss. Den indre sirkel angir 10% avvik fra middelverdier av prøve 3 og 4. Den ytre sirkel angir 15% avvik.

